

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-054095

(43)Date of publication of application : 03.03.2005

(51)Int.Cl.

C08L101/00

C08K 3/04

C08K 7/06

H01B 1/24

(21)Application number : 2003-287583

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 06.08.2003

(72)Inventor : INAMURA TOMOMI
OBA TAKESHI

(54) CONDUCTIVE RESIN MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a conductive resin material in which conductivity having a level of $\leq 1010\Omega \times \text{cm}$ volume resistivity can be imparted by using a small amount of conductive filler.

SOLUTION: The conductive resin material is obtained by dispersing carbon into a mixture of two or more kinds of resins.

According to the present invention, sufficient conductivity is imparted to the resin material even when a small amount of filler (carbon) is compounded therein.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-54095

(P2005-54095A)

(43) 公開日 平成17年3月3日(2005.3.3)

(51) Int. Cl. ⁷

F 1

テーマコード (参考)

C 08 L 101/00

C 08 L 101/00

4 J 0 0 2

C 08 K 3/04

C 08 K 3/04

5 G 3 0 1

C 08 K 7/06

C 08 K 7/06

H 0 1 B 1/24

H 0 1 B 1/24

Z

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-287583 (P2003-287583)

(22) 出願日 平成15年8月6日 (2003.8.6)

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司

(74) 代理人 100114513

弁理士 重松 沙織

(74) 代理人 100120721

弁理士 小林 克成

(72) 発明者 稲村 智美

東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会

社ブリヂストン技術センター内

(72) 発明者 大場 丈司

東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会

社ブリヂストン技術センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性樹脂材料

(57) 【要約】

【解決手段】 カーボンを2種以上の樹脂混合物中に分散させてなることを特徴とする導電性樹脂材料。

【効果】 本発明によれば、少量のフィラー（カーボン）の配合量でも十分な導電性を付与する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カーボンを 2 種以上の樹脂混合物中に分散させてなることを特徴とする導電性樹脂材料。

【請求項 2】

上記 2 種以上の樹脂混合物中の 1 種の樹脂相のみにカーボンを選択的に分散させてなることを特徴とする請求項 1 記載の導電性樹脂材料。

【請求項 3】

上記カーボンが直径 $1 \mu\text{m}$ 以下の繊維状カーボンであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の導電性樹脂材料。

【請求項 4】

上記繊維状カーボンのアスペクト比が $10 \sim 10000$ であることを特徴とする請求項 3 記載の導電性樹脂材料。

【請求項 5】

上記繊維状カーボンがカーボンナノチューブ又は気相成長カーボン繊維であることを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の導電性樹脂材料。

【請求項 6】

上記カーボンの配合量が材料全体の $0.01 \sim 10$ 質量%であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載の導電性樹脂材料。

【請求項 7】

上記樹脂が熱可塑性樹脂であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の導電性樹脂材料。

【請求項 8】

上記樹脂混合物が 2 種の樹脂を配合してなることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項記載の導電性樹脂材料。

【請求項 9】

上記 2 種の樹脂の一方の配合量が樹脂総量の $0.1 \sim 25$ 質量%であることを特徴とする請求項 8 記載の導電性樹脂材料。

【請求項 10】

上記 2 種の樹脂の一方の配合量が樹脂総量の $0.1 \sim 10$ 質量%であることを特徴とする請求項 8 記載の導電性樹脂材料。

【請求項 11】

体積抵抗率が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項記載の導電性樹脂材料。

【請求項 12】

体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項記載の導電性樹脂材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、静電塗装用、静電防止フィルム用、静電防止パッケージ用等の樹脂材料として有効な導電性樹脂材料に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ポリエチレン、ポリプロピレン等の樹脂に対し、導電性を付与するため、導電性カーボンブラック、カーボン繊維、金属粉等の導電性フィラーをブレンドすることが行われていた。

【0003】

しかしながら、必要な導電性（特に、体積抵抗率 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下）を付与するには、樹脂材料中に少なくとも 10 質量%程度の導電性フィラーを添加する必要があることから、これによりベース樹脂本来の物性が変わってしまう。また、導電性フィラーは、カー

10

20

30

40

50

ボンブラックやカーボン繊維（黒色）、金属粉（金属色）等、有色のものが多く、多量の配合により導電性樹脂材料を薄膜化しても不透明なフィルムしか得られない。

このため、導電性フィラー量を少なくしても必要な導電性を与えることができる導電性樹脂材料が望まれていた。

【0004】

なお、この発明に関する先行技術文献情報としては以下のものがある。

【0005】

【特許文献1】特開2003-176402号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0006】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、少量の導電性フィラーの使用で、体積抵抗率 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のレベルの導電性を与えることができる導電性樹脂材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、カーボンを分散させるマトリックス樹脂を単一成分から2種以上のポリマーブレンド、特に2種以上の熱可塑性樹脂のポリマーブレンドに変え、カーボンを偏在させて分散させること、好ましくは樹脂混合物中の1種の樹脂相のみに、上記カーボンを選択的に分散させること、更に好ましくは従来用いられていた導電性フィラーの代わりに、直径 $1 \mu\text{m}$ 以下のカーボン、特に繊維状カーボン（CNT、VGCF等）を用いて樹脂材料を作製することにより、フィラー配合量が少量でも導電パスを形成して導電性が向上することを見出し、本発明をなすに至ったものである。

20

【0008】

従って、本発明は下記の導電性樹脂材料を提供する。

【請求項1】 カーボンを2種以上の樹脂混合物中に分散させてなることを特徴とする導電性樹脂材料。

【請求項2】 上記2種以上の樹脂混合物中の1種の樹脂相のみにカーボンを選択的に分散させてなることを特徴とする請求項1記載の導電性樹脂材料。

30

【請求項3】 上記カーボンが直径 $1 \mu\text{m}$ 以下の繊維状カーボンであることを特徴とする請求項1又は2記載の導電性樹脂材料。

【請求項4】 上記繊維状カーボンのアスペクト比が $10 \sim 10000$ であることを特徴とする請求項3記載の導電性樹脂材料。

【請求項5】 上記繊維状カーボンがカーボンナノチューブ又は気相成長カーボン繊維であることを特徴とする請求項3又は4記載の導電性樹脂材料。

【請求項6】 上記カーボンの配合量が材料全体の $0.01 \sim 10$ 質量%であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項記載の導電性樹脂材料。

【請求項7】 上記樹脂が熱可塑性樹脂であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載の導電性樹脂材料。

40

【請求項8】 上記樹脂混合物が2種の樹脂を配合してなることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項記載の導電性樹脂材料。

【請求項9】 上記2種の樹脂の一方の配合量が樹脂総量の $0.1 \sim 25$ 質量%であることを特徴とする請求項8記載の導電性樹脂材料。

【請求項10】 上記2種の樹脂の一方の配合量が樹脂総量の $0.1 \sim 10$ 質量%であることを特徴とする請求項8記載の導電性樹脂材料。

【請求項11】 体積抵抗率が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれか1項記載の導電性樹脂材料。

【請求項12】 体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれか1項記載の導電性樹脂材料。

50

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、少量のフィラー（カーボン）の配合量でも十分な導電性を付与する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明につき、更に詳しく説明する。

本発明の導電性樹脂材料は、カーボンを2種以上の樹脂混合物中に分散させてなるものである。本発明の導電性樹脂材料は、カーボンを分散させるマトリックス樹脂を2種以上のポリマーブレンドとし、カーボンを偏在させて分散させるものであるが、特に、この2種以上の樹脂混合物中の1種の樹脂相のみに直径 $1\mu\text{m}$ 以下のカーボンを選択的に分散させたものであることが好ましい。この場合、どの樹脂相にカーボンを偏在させて、又は選択的に分散させるかは、使用する樹脂の種類、粘度等により適宜決定される。

【0011】

本発明において用いられるカーボンの形状としては、粒状、繊維状等いずれの形状のものも用い得、特に制限されるものではないが、直径が $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.01\sim 0.2\mu\text{m}$ のものをを用いることが好ましい。直径が $1\mu\text{m}$ より大きいものは、本発明の目的を達成し得ないおそれがある。

【0012】

本発明においては、カーボンのなかでも、繊維状カーボンが好ましい。繊維状カーボンの場合は、そのアスペクト比（長さ L /直径 D ）が $10\sim 10000$ 、特に $100\sim 1000$ のものを使用することが好ましい。アスペクト比が小さすぎる繊維状カーボンを用いる場合は、少量添加で十分な導電パスを形成することが困難となるおそれがある。アスペクト比が大きすぎると、繊維同士のからみあいにより分散不良が生じる場合がある。繊維状カーボンとしては、単層カーボンナノチューブ（SWNT）、多層カーボンナノチューブ（MWNT）等のカーボンナノチューブ（CNT）、気相成長カーボン繊維（VGCF）などを使用することができる。

【0013】

上記カーボンの配合量は、適宜選定され、特に制限されるものではないが、導電性樹脂材料全体の $0.01\sim 10$ 質量%、好ましくは $0.1\sim 5$ 質量%の範囲とすることができる。

【0014】

一方、本発明においては、樹脂は2種以上の樹脂、特に2種の樹脂を配合してなる混合物であるが、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂のいずれをも用いることができる。熱硬化性樹脂としては、特に制限されず、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂等が好ましい例として挙げられ、熱硬化性樹脂の2種以上、特に2種の混合物を使用することができ、これらの樹脂の未硬化の樹脂成分にカーボンを混合して硬化させることにより樹脂材料を得ることができる。

【0015】

また、熱可塑性樹脂としては、特に制限されず、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレートなどが好ましい例として挙げられるほか、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリアセタール、ポリフェニレンオキサイド、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル等を使用することができ、熱可塑性樹脂の2種以上、特に2種の混合物を使用することができ、これらの樹脂にカーボンを混合（混練）することにより樹脂材料を得ることができる。

【0016】

混練分散方法は特に制限されないが、カーボンを均一分散させる点、又はカーボンを分散させた樹脂を均一に分散させる点から、バッチ式の場合はラボプラスミルミキサ、連

続式の場合は二軸押出機による混練等の方法を採用することが好ましい。

【0017】

上述したカーボン樹脂混合物中に偏在させて分散させるための方法は特に制限されないが、例えば、3種類の樹脂（A、B、C）にカーボンを分散させる場合を例に説明すると、

（1）A、B、C（熱硬化性樹脂の場合は、未硬化の樹脂成分、以下のA、B、Cにおいて同じ）を混合した後、これにカーボンを配合して更に混合する方法

（2）Aにカーボンを配合して混合した後、これにB、Cを配合して更に混合する方法

（3）Bにカーボンを配合して混合した後、これにA、Cを配合して更に混合する方法

（4）Cにカーボンを配合して混合した後、これにA、Bを配合して更に混合する方法 10

（5）Aにカーボンを配合して混合したもの、Bにカーボンを配合して混合したもの及びCにカーボンを配合して混合したものを各々調製し、これらを合わせて更に混合する方法などが挙げられる。

【0018】

本発明においては、樹脂として熱可塑性樹脂を用いることが好ましく、特に、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレートから選ばれる2種以上、特に2種の熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。

【0019】

なお、樹脂の混合割合は適宜選定されるが、樹脂として2種の樹脂を用いる場合、これら2種の樹脂の一方の配合量が、樹脂総量の0.1～25質量%、特に0.1～10質量%であることが好ましい。 20

【0020】

また、樹脂として2種の樹脂を用いる場合の上述したカーボンを偏在させて分散させるための方法も特に制限されないが、例えば、2種類の樹脂（A、B）にカーボンを分散させる場合は、

（1）A、B（熱硬化性樹脂の場合は、未硬化の樹脂成分、以下のA、Bにおいて同じ）を混合した後、これにカーボンを配合して更に混合する方法

（2）Aにカーボンを配合して混合した後、これにBを配合して更に混合する方法

（3）Bにカーボンを配合して混合した後、これにAを配合して更に混合する方法 30

（4）Aにカーボンを配合して混合したもの及びBにカーボンを配合して混合したものを各々調製し、これらを合わせて更に混合する方法などが挙げられる。

【0021】

本発明の導電性樹脂材料は、静電塗装用、静電防止フィルム用、静電防止パッケージ用等として好適に使用され、 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、特に $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積抵抗率を与えるものであることが好ましい。

【実施例】

【0022】

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に 40 制限されるものではない。

【0023】

【実施例1】

樹脂として表1に示す種々の割合（質量比）のナイロン6（PA6）及びポリスチレン（PS）を東洋精機製ラボプラストミルR60で混練し、次いで、カーボンとしてVGCF（直径150nm程度、L/D100程度）を、VGCF配合量を5質量%として上記樹脂に配合し、更に混練してコンパウンドを作製し、混練後、プレスにて1mm厚シートを成形し、三菱化学製ロレスタ及びハイレスタで体積抵抗率（導電率）を測定した。結果を表1に示す。

【0024】

【比較例 1, 2】

ポリスチレンにカーボンを混練して分散したもの（比較例 1）、ナイロン 6 にカーボンを混練して分散したもの（比較例 2）を各々コンパウンドとし、これらを用いて実施例 1 と同様に成形して体積抵抗率を測定した。結果を表 1 に示す。

【0025】

【表 1】

| | ブレンド比 PA6/PS | VGCF 質量% | 導電率 $\Omega \cdot m$ |
|-------|-----------------|-------------|-------------------------|
| 実施例 1 | 5/95 | 5 | 7.77×10^4 |
| 比較例 1 | 0/100 | 5 | 1.84×10^{10} |
| 比較例 2 | 100/0 | 5 | 3.00×10^{13} |

10

【0026】

上記の結果より、PS 単独系（比較例 1）では $1.84 \times 10^{10} \Omega \cdot cm$ 、PA 6 単独系（比較例 2）では $3.00 \times 10^{13} \Omega \cdot cm$ であるのに対し、これら 2 種の樹脂を配合し、これらの 1 種の樹脂相（PA 6 相）のみにカーボンを選択的に分散させた PA 6/PS 系では $7.77 \times 10^4 \Omega \cdot cm$ と、少量のカーボン配合で導電性が飛躍的に向上することが認められる。

【0027】

20

【実施例 2】

ナイロン 6 の代わりにポリプロピレン（PP）を用いた以外は実施例 1 と同様にコンパウンドを得、これを用いて実施例 1 と同様に成形して体積抵抗率を測定した。結果を表 2 に示す。

【0028】

【比較例 3】

ポリプロピレンにカーボンを混練して分散したものをコンパウンドとし、これを用いて実施例 1 と同様に成形して体積抵抗率を測定した。結果を表 2 に示す。

【0029】

【表 2】

30

| | ブレンド比 PP/PS | VGCF 質量% | 導電率 $\Omega \cdot m$ |
|-------|----------------|-------------|-------------------------|
| 実施例 2 | 5/95 | 5 | 1.94×10^1 |
| 比較例 1 | 0/100 | 5 | 1.84×10^{10} |
| 比較例 3 | 100/0 | 5 | 2.30×10^7 |

【0030】

上記の結果より、PS 単独系（比較例 1）では $1.84 \times 10^{10} \Omega \cdot cm$ 、PP 単独系（比較例 3）では $2.30 \times 10^7 \Omega \cdot cm$ であるのに対し、これら 2 種の樹脂を配合し、これらの 1 種の樹脂相（PP 相）のみにカーボンを選択的に分散させた PP/PS 系では $1.94 \times 10^1 \Omega \cdot cm$ と、少量のカーボン配合で導電性が飛躍的に向上することが認められる。

40

【0031】

【実施例 3】

ナイロン 6 とポリスチレンの代わりに高密度ポリエチレン（HDPE）とポリメチルメタクリレート（PMMA）を用いた以外は実施例 1 と同様にコンパウンドを得、これを用いて実施例 1 と同様に成形して体積抵抗率を測定した。結果を表 3 に示す。

【0032】

【比較例 4, 5】

50

ポリメチルメタクリレートにカーボンを混練して分散したもの（比較例4）、高密度ポリエチレンにカーボンを混練して分散したもの（比較例5）を各々コンパウンドとし、これらを用いて実施例1と同様に成形して体積抵抗率を測定した。結果を表3に示す。

【0033】

【表3】

| | ブレンド比 HDPE/PMMA | VGCF 質量% | 導電率 $\Omega \cdot m$ |
|------|--------------------|-------------|-------------------------|
| 実施例3 | 5/95 | 5 | 6.99×10^1 |
| 比較例4 | 0/100 | 5 | 1.96×10^{14} |
| 比較例5 | 100/0 | 5 | 3.00×10^9 |

10

【0034】

上記の結果より、PMMA単独系（比較例4）では $1.96 \times 10^{14} \Omega \cdot cm$ 、HDPE単独系（比較例5）では $3.00 \times 10^9 \Omega \cdot cm$ であるのに対し、これら2種の樹脂を配合し、これらの1種の樹脂相（HDPE相）のみにカーボンを選択的に分散させたHDPE/PMMA系では $6.99 \times 10^1 \Omega \cdot cm$ と、少量のカーボン配合で導電性が飛躍的に向上することが認められる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 AA011 BB031 BB121 BC031 BF051 BG061 BG101 CB001 CC031 CC161
CC181 CD001 CF051 CF071 CF211 CG001 CH071 CH091 CK021 CL001
CM041 CN021 CN031 CP001 DA046 DA047 FA046 FA047 GQ02
5G301 DA18 DA20 DA42 DD10